

Damage-preventive coatings

Patent number: FR2428068
Publication date: 1980-01-04
Inventor: SWANSON HOWARD B JR; FONDA JAMES B;
HOWARD DENNIS D
Applicant: LORD CORP (US)
Classification:
- **International:** C09D3/72; F21K5/02
- **European:** C08F299/06, C08G18/67B, C09D175/00, F21K5/02
Application number: FR19790012601 19790517
Priority number(s): US19780907084 19780518

Also published as:

| | |
|---|----------------|
|  | US4198200 (A1) |
|  | NL7903950 (A) |
|  | JP54152030 (A) |
|  | GB2022599 (A) |
|  | FR2433560 (A1) |

more >>

Abstract not available for FR2428068
Abstract of correspondent: **US4198200**

Thermosetting addition-polymerizable unsaturated urethane or urea compositions have been developed which are especially suited for use as damage-preventive coatings for wood, metal, glass, ceramic, and plastic structures. The use of the coatings as containment vessels for photoflash lamps is described.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 12601

(54) Compositions de revêtement durcissables par radiations en particulier d'urée et d'uréthane modifiés et polymérisables par addition.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 09 D 3/72; F 21 K 5/02.

(22) Date de dépôt 17 mai 1979, à 15 h 21 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 18 mai 1978, n. 907.084 aux noms des inventeurs.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 1 du 4-1-1980.

(71) Déposant : Société dite : LORD-CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : James B. Fonda, Howard B. Swanson Jr et Dennis D. Howard.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Société de Protection des Inventions.

La présente invention concerne des compositions de revêtement durcissables par radiations. Plus particulièrement, l'invention concerne des revêtements d'urée et d'uréthane modifiés et polymérisables par addition, ces revêtements étant particulièrement adaptés pour être utilisés comme revêtements de retenue empêchant les détériorations.

Il est connu d'utiliser des compositions de revêtement organiques afin d'empêcher la détérioration du verre, des matières plastiques, du métal et d'autres articles, notamment des bouteilles, des boîtes, des verres, des articles décoratifs et analogues. On a proposé différents revêtements de ce type comme revêtements empêchant les détériorations, le choix final étant fonction des conditions d'utilisation, ainsi que des facteurs économiques. Malheureusement, il n'existe aucune composition donnant entière satisfaction comme revêtement empêchant les détériorations pour toutes les applications. Dans de nombreux cas, les revêtements doivent être polyfonctionnels ; par exemple, lorsque l'article à protéger est réalisé en verre, le revêtement doit non seulement protéger l'article, mais il doit également empêcher les fragments de verre de voler çà et là risquant ainsi de blesser les personnes se trouvant aux alentours et, en outre, il doit assurer de bonnes caractéristiques optiques telles que la transparence et la transmission de la lumière, tout en conservant son aptitude à empêcher les détériorations quelles que soient les conditions ambiantes.

Comme exemple d'application, on mentionnera les lampes-éclairs photographiques. Comme on le sait, une lampe-éclair photographique spécifique comprend une enveloppe en verre scellée hermétiquement renfermant une certaine quantité d'une matière combustible telle qu'une feuille de zirconium ou de hafnium, ainsi qu'un gaz entretenant la combustion tel que l'oxygène sous une pression bien supérieure à une atmosphère. Cette lampe comporte également une amorce activée électriquement ou par percussion destinée à allumer la matière combustible pour que la lampe émette un éclair. Au cours de l'éclair émis par la lampe, l'enveloppe en verre subit un choc thermique violent du fait que des particules chaudes de l'oxyde métallique viennent heurter les parois de la lampe, créant ainsi, dans le verre, des craquelures et des fissures affaiblissant considérablement l'enveloppe. Afin de protéger les personnes se trouvant aux

alentours contre les éclats de verre, il est de pratique courante de renforcer l'enveloppe en verre et d'améliorer son aptitude à la retenue en appliquant un revêtement protecteur d'une laque d'acétate de cellulose sur l'enveloppe de la lampe moyennant un procédé d'immersion. Dans le procédé spécifique d'immersion, on charge un grand nombre d'enveloppes sur un râtelier, puis on les plonge dans la laque d'acétate de cellulose et on les sèche au four, cette opération étant répétée suffisamment pour que le revêtement atteigne l'épaisseur désirée. Ce procédé est de longue haleine, il nécessite généralement une grande superficie sur l'aire de fabrication et il implique une main-d'oeuvre considérable, tous ces facteurs augmentant sensiblement les coûts de fabrication. Le solvant constitué généralement d'acétone est hautement inflammable et constitue un grand risque d'incendie par l'inflammation des vapeurs dans le bain d'immersion ou le four de séchage. Les blessures subies par le personnel, les temps d'arrêt de l'équipement et la consommation de produits chimiques extincteurs d'incendies résultant des solvants augmentent davantage les coûts de fabrication.

Pendant plusieurs années, on a élaboré des lampes-éclairs d'un rendement supérieur renfermant des poids plus élevés de charge combustible par unité de volume interne de l'enveloppe conjointement avec une charge gazeuse sous une pression plus élevée. Lors de l'éclair produit par ces lampes d'un rendement supérieur, en particulier, en combinaison avec des matières combustibles plus chaudes telles que le hafnium, il semble que les enveloppes en verre soient soumises à des chocs thermiques plus intenses, si bien qu'il convient de prévoir des enveloppes de retenue plus robustes. On a proposé de répondre à ce besoin en utilisant une enveloppe en verre dur tel que le verre de borosilicate décrit dans le Brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.506.385, en combinaison avec un revêtement d'immersion empêchant les détériorations. Ces enveloppes en verre dur améliorent l'aptitude à la retenue de l'enveloppe en verre elle-même. De même, elles sont beaucoup plus coûteuses que les enveloppes en verre tendre que l'on emploie habituellement et ce, du fait que le prix des matières est plus élevé et qu'il est nécessaire de prévoir des fils d'entrée spéciaux assurant la compatibilité entre l'herméticité et l'enveloppe en verre dur. Bien qu'elles soient plus résistantes aux chocs

thermiques que les structures en verre tendre, les enveloppes en verre dur subissent également une formation de craquelures et de fissures lors de l'émission de l'éclair, en particulier, lorsque la charge interne est sous des pressions élevées voisines de ou supérieures à 20 atmosphères, si bien qu'il est toujours nécessaire de prévoir un revêtement protecteur.

Bien que les laques d'acétate de cellulose puissent toujours être utilisées comme revêtements empêchant les détériorations pour les enveloppes en verre dur, les revêtements plus épais nécessaires pour empêcher les explosions sous des pressions supérieures non seulement augmentent les coûts de fabrication, mais peuvent également exercer une influence néfaste sur les caractéristiques optiques.

On a proposé de substituer d'autres matières filmogènes à l'acétate de cellulose dans les systèmes de laques afin de former, sur les enveloppes, des revêtements extérieurs plus robustes et plus résistants à la chaleur, notamment des résines d'homopolymères et de copolymères acryliques et acryliques substitués des types thermoplastiques et thermodurcissables, des résines de silicone, des résines cellulosiques et des résines cellulosiques thermodurcissables, des polymères hydrosolubles, des résines vinyliques, des copolymères de styrène, des résines alkydes, des résines de polyester, des résines de mélamine, des résines d'urée/formaldéhyde, des résines époxy, des polyuréthanes, des résines de polyisobutylène, des copolymères de butadiène, des polyamides et des résines de polycarbonates. En règle générale, ces matières ont été utilisées comme revêtements empêchant les détériorations dans des applications moins exigeantes. De même, en général, à l'exception des résines de polycarbonates, par suite de propriétés insuffisantes relatives à la résistance aux chocs, à la résistance à la traction, à la température de déformation thermique ou par suite de toute combinaison de ces déficiences ou en raison d'un manque de consistance entre les propriétés mécaniques, thermiques et optiques dans toutes les conditions de température et/ou d'humidité, les matières mentionnées ci-dessus se sont avérées généralement moins satisfaisantes que l'acétate de cellulose, lequel reste toujours le revêtement dominant empêchant les détériorations dans les lampes-éclairs photographiques.

Un inconvénient particulier de nombreux produits de remplacement de l'acétate de cellulose dans la laque d'immersion réside dans leur inaptitude à déposer des revêtements optiquement clairs à partir des laques d'immersion. Par exemple, bien que les revêtements de polycarbonates (qui ont une résistance aux chocs et une température de ramollissement supérieures à celles des revêtements d'acétate de cellulose) puissent fournir une enveloppe de retenue plus robuste que l'acétate de cellulose, l'utilisation du procédé classique d'immersion et de séchage en vue d'appliquer le revêtement de polycarbonate donne un revêtement relativement trouble. On peut obtenir des revêtements transparents en maintenant une teneur en humidité extrêmement faible dans les fours de séchage, mais ce procédé implique une opération de séchage d'un coût prohibitif. Toutefois, bon nombre des matières de remplacement proposées possèdent des propriétés supérieures à celles de l'acétate de cellulose, par exemple, une plus haute résistance aux chocs, une plus haute résistance à la traction et une température de ramollissement plus élevée, de sorte que ces matières deviennent des produits intéressants pour les revêtements empêchant les détériorations. Afin de tirer profit de ces propriétés apparemment bénéfiques et d'éviter en même temps les inconvénients inhérents aux laques d'immersion, on a proposé de former sous vide, sur la surface extérieure de l'enveloppe en verre, des revêtements thermoplastiques tels que des revêtements de polycarbonates, de polymères acryliques et de polymères acryliques substitués, de résines d'acrylonitrile/butadiène/styrène, d'ionomères, de poly(méthylpentène), de polyamides, de polystyrène, de polysulfone et également d'acétate de cellulose. Ce procédé comprend les étapes consistant à placer l'enveloppe en verre dans un manchon préformé en matière thermoplastique, appliquer un vide dans la zone annulaire formée entre ce manchon et cette enveloppe, puis chauffer simultanément et par incrément cet assemblage sur sa longueur. On prétend que ce procédé permet de former des revêtements protecteurs optiquement clairs d'une manière plus rapide, plus sûre et plus économique qu'avec les laques d'immersion, tandis que l'on peut utiliser des matières thermoplastiques plus robustes et plus résistantes à la chaleur.

Tout en offrant plusieurs avantages, les revêtements protecteurs formés sous vide ne sont cependant pas sans défaut. En règle générale, les matières thermoplastiques ont un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de l'enveloppe en verre et elles ont tendance à subir une contraction plus forte que le verre. Par suite de la vitesse de contraction différentielle, il se produit très souvent une répartition inégale des tensions dans tout le revêtement, si bien que le produit obtenu a un rendement médiocre. Dans le Brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.832.257, on décrit un procédé en vue de supprimer les tensions dans les revêtements formés sous vide; toutefois, des craquelures ont tendance à se former dans les revêtements soumis à un traitement de détente, lesquels sont également défailants en présence d'une forte teneur en humidité, même lorsque les tensions résiduelles restent dans les limites prévues pour la résine thermoplastique utilisée. On a également proposé d'incorporer des plastifiants compatibles dans la résine thermoplastique en escomptant que ce plastifiant puisse faciliter la suppression des tensions résultant de la contraction différentielle du verre et de la matière thermoplastique. Bien qu'elle soit efficace à certains égards, l'introduction d'un plastifiant donne lieu à un affaiblissement important des revêtements. C'est ainsi que, dans des essais de retenue effectués avec des lampes-éclairs photographiques survoltées, les revêtements thermoplastiques plastifiés et formés sous vide ne sont pas nettement meilleurs que les revêtements de laque d'acétate de cellulose. En outre, du fait que les matières thermoplastiques plastifiées ont un bas point de durcissement et une résistance médiocre à des températures élevées, l'extraction des manchons moulés par injection hors du moule devient une opération difficile, lente et peu économique. On a également proposé d'utiliser un revêtement d'arrêt constitué d'un alcali entre l'enveloppe en verre et le revêtement thermoplastique formé sous vide. Bien que ce concept d'un revêtement d'arrêt apporte une amélioration de la résistance à l'humidité, il ne permet pas d'éviter les autres problèmes associés aux revêtements thermoplastiques de retenue formés sous vide.

En dépit des différentes propositions orientées vers son remplacement, l'acétate de cellulose reste toujours la matière prédominante et il constitue toujours le point de

référence pour l'évaluation de tous les autres revêtements de retenue destinés aux lampes-éclairs. Les revêtements d'acétate de cellulose sont toujours appliqués sous forme d'une laque par un procédé de revêtement par immersion. En règle générale, ces
5 laques comprennent 10 à 20% en poids d'acétate de cellulose dans de l'acétone. Les laques sont coûteuses, elles posent des problèmes concernant la pollution de l'environnement suite à l'évacuation des vapeurs de solvants, elles nécessitent une longue période d'application et elles présentent des risques d'incendie,
10 sans compter qu'elles peuvent être préjudiciables pour la santé. En outre, les systèmes de laques de cellulose ont une aptitude réduite à la retenue vis-à-vis des lampes-éclairs à haut rendement. Il est toujours nécessaire de rechercher des revêtements de retenue améliorés non seulement pour les lampes-éclairs, mais
15 également dans d'autres domaines d'application dans lesquels les tessons de verre compromettent la sécurité, par exemple, dans les bouteilles, les récipients sous pression tels que les récipients d'aérosols, les articles décoratifs en verre et analogues.

20 Le problème de la retenue est très complexe et, bien qu'on en ait parfaitement connaissance, on ne le comprend malheureusement pas bien. De même, bien que l'on puisse déterminer les propriétés d'un système tel que l'acétate de cellulose, qui sont nécessaires pour assurer une bonne retenue, la réplique
25 des propriétés identiques dans des systèmes à base d'autres matières n'est malheureusement pas toujours possible ou ne donne pas nécessairement des résultats équivalents. En d'autres mots, même si l'on connaît les éléments qui, dans un système particulier, assurent un revêtement ayant une bonne propriété de
30 retenue, il n'est pas pour autant certain qu'un revêtement différent ayant ces mêmes propriétés soit un revêtement ayant une bonne propriété de retenue. Dès lors, la recherche de revêtements de retenue est toujours, selon les connaissances actuelles, poursuivie dans les meilleures conditions par des
35 moyens empiriques d'essai et d'erreur.

Suivant la présente invention, on a trouvé des compositions de revêtement thermodurcissables, polymérisables par addition, ayant une aptitude à la retenue généralement supérieure à celle des revêtements d'acétate de cellulose, ces
40 compositions étant optiquement claires et ne gênant pas la

transmission de la lumière à travers le revêtement formé tandis que, lorsqu'elles sont utilisées comme enveloppes de retenue pour les lampes-éclairs photographiques, elles ne réduisent pas sensiblement le rendement de la lampe suite à une carbonisation, une combustion ou une décoloration thermique excessive du revêtement extérieur. En outre, la décomposition thermique susceptible de se produire ne donne pas lieu à un dégagement de fumées ou d'odeurs désagréables comme c'est le cas avec d'autres revêtements, notamment l'acétate de cellulose, en particulier, dans le cas de lampes-éclairs photographiques à haut rendement. Les revêtements de l'invention retiennent efficacement les fragments de verre résultant du bris de structures en verre telles que les lampes-éclairs photographiques, les articles décoratifs tels que les ornements de Noël, les bouteilles, les verres, les récipients d'aérosols, de même que les plaques de verre prévues pour les vitres d'automobiles, les portes coulissantes et les vitrines.

La présente invention fournit également une lampe-éclair photographique perfectionnée comprenant une enveloppe en verre scellée hermétiquement et renfermant un gaz entretenant la combustion et une quantité de matière combustible, des éléments d'allumage étant fixés à cette enveloppe en relation active avec cette matière combustible tandis que, comme revêtement de retenue empêchant les détériorations, on applique, sur la paroi extérieure de cette enveloppe, un revêtement therm durcissable et polymérisable par addition préparé conformément aux principes de la présente invention.

L'aptitude des compositions de revêtement décrites dans la présente spécification à apporter une amélioration à la force de retenue n'est pas comprise et est nettement surprenante sous un certain nombre d'aspects. Lorsqu'on soumet les compositions monomères réagissant avec un polymère à une polymérisation d'addition, on obtient un revêtement therm durcissable caractérisé par un réseau à trois dimensions contrairement au réseau linéaire essentiellement à deux dimensions caractérisant les matières thermoplastiques. Les revêtements de la présente invention assurent une propriété de retenue bien que leur point de ramollissement soit généralement inférieur à celui de l'acétate de cellulose contrairement aux principes antérieurs selon lesquels la température de ramollissement

doit du moins ne pas être inférieure et est, de préférence, supérieure à celle de l'acétate de cellulose.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la spécification ci-après donnée en se référant
5 aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 est une élévation en coupe agrandie d'une lampe-éclair photographique pouvant être allumée électriquement et comportant un revêtement protecteur suivant l'invention, et

10 la figure 2 est une élévation en coupe agrandie d'une lampe-éclair photographique du type à percussion comportant un revêtement protecteur suivant l'invention.

En se référant à la figure 1, la lampe pouvant être allumée électriquement comprend une enveloppe 1 scellée hermétiquement, constituée d'un tube en verre et comportant
15 une plaquette support 2 définissant une de ses extrémités, de même qu'un queusot de vidage 3 définissant son autre extrémité. La plaquette 2 supporte un élément d'allumage constitué de deux fils d'entrée 4 et 5 s'étendant à travers et scellés
20 dans la plaquette support. Un filament 6 relie les extrémités intérieures des fils d'entrée 4 et 5, extrémités sur lesquelles sont disposées des perles 7 et 8 d'une matière d'amorçage respectivement à leur jonction avec le filament 6. Spécifiquement, l'enveloppe 1 de la lampe a un diamètre intérieur inférieur à 1,5 cm et un volume interne inférieur à 1 cm³, encore
25 que l'invention soit applicable à n'importe quelle lampe de quelque dimension que ce soit. Un gaz entretenant la combustion tel que l'oxygène, de même qu'une matière combustible filamenteuse 9 telle qu'une feuille déchiquetée de zirconium ou de
30 hafnium sont disposés à l'intérieur de l'enveloppe de la lampe. Spécifiquement, le gaz entretenant la combustion est sous une pression supérieure à une atmosphère, la charge d'oxygène des lampes-éclairs plus récentes à haut rendement étant sous des pressions de 12 à 15 atmosphères ou plus. Comme on le décrira
35 plus en détail ci-après, suivant l'invention, l'enveloppe en verre 1 est renforcée sur sa surface extérieure par un revêtement thermodurcissable 10 polymérisé par addition.

La lampe-éclair photographique à percussion illustrée en figure 2 est constituée d'une longueur d'un tube en
40 verre définissant une enveloppe scellée hermétiquement 21 rétré-

cie à une de ses extrémités pour définir un queusot de vida-
ge 22, cette enveloppe étant façonnée pour définir un joint
hermétique 23 autour d'une amorce 24 à son autre extrémité.
L'amorce 24 comprend un tube métallique 25, une enclume 26 en
5 fil métallique, ainsi qu'une charge de matière fulminante 27.
Une matière combustible 28 telle que des filaments de zirconium
ou de hafnium, de même qu'un gaz entretenant la combustion tel
que l'oxygène sont disposés à l'intérieur de l'enveloppe de la
lampe, la charge de gaz étant sous une pression supérieure à
10 une atmosphère. Tout comme en figure 1, suivant l'invention,
l'enveloppe en verre 21 est renforcée sur sa surface extérieure
par un revêtement thermodurcissable 29 polymérisé par addition.

Bien que les lampes-éclairs photographiques illus-
trées dans les figures 1 et 2 soient allumées par des moyens
15 différents, ces lampes sont semblables du fait que, dans chacune
d'elles, l'élément d'allumage est fixé à une extrémité de l'en-
veloppe en verre et est disposé en relation active vis-à-vis
de la matière combustible. Par exemple, le filament 6 de la
lampe-éclair illustrée en figure 1 est rendu incandescent par
20 le courant électrique passant dans les fils 4 et 5, afin d'allu-
mer les perles des amorces 7 et 8 qui agissent ensuite pour
allumer la matière combustible 9 disposée à l'intérieur de l'en-
veloppe en verre 1. La lampe-éclair illustrée en figure 2 est
activée par un choc exercé sur le tube 25, provoquant ainsi une
25 déflagration de la matière fulminante 27, laquelle allume la
matière combustible 28 disposée à l'intérieur de l'enveloppe en
verre 21. La présente invention est applicable à des lampes-
éclairs photographiques comportant n'importe quel type d'élémen-
t d'allumage. Suivant la présente invention, on a trouvé que
30 certaines compositions de revêtement thermodurcissables exemptes
de solvants inertes pouvaient être utilisées comme revêtements
renforçant la retenue dans les structures en verre. Plus parti-
culièrement, les compositions de revêtement thermodurcissables
empêchant les détériorations suivant l'invention sont des sys-
tèmes réactifs à 100%, c'est-à-dire que tous les composants
35 réagissent au cours du durcissement afin de faire partie inté-
grante du revêtement durci, ces compositions comprenant :

a) au moins une résine insaturée polymérisable
par addition choisie parmi le groupe comprenant les résines
40 duréthane et d'urée caractérisées par la présence d'au moins

une unité à insaturation éthylénique de structure $-C=C-$ et ayant une réactivité résiduelle avec les isocyanates ne dépassant pas 1% en poids, calculé sur le poids total de la résine insaturée, laquelle est constituée du produit réactionnel de :

i) au moins un composé d'isocyanate organique caractérisé par la présence d'au moins deux groupes d'isocyanate réactif , et

ii) environ 30 à 100% molaires d'au moins une matière polymère caractérisée par la présence d'au moins deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi $-OH$, $-NH-$ et $-NH_2$, ainsi que leurs mélanges ;

iii) environ 20 à 0% molaires d'au moins un composé d'extension de chaîne monomère comportant deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi $-OH$, $-NH-$ et $-NH_2$, ainsi que leurs mélanges ;

iv) environ 10 à 0% molaires d'au moins un composé d'extension de chaîne monomère comportant au moins trois groupes d'hydrogène actif choisis parmi $-OH$, $-NH-$ et $-NH_2$, ainsi que leurs mélanges ;

v) au moins un composé monomère insaturé polymérisable par addition et comportant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates, ce groupe étant choisi parmi $-OH$, $-NH-$ et $-NH_2$, et éventuellement

vi) au moins un agent de terminaison de chaîne monomère caractérisé par la présence d'un seul groupe actif réagissant avec les isocyanates et choisi parmi $-OH$, $-NH-$ et $-NH_2$;

les pourcentages molaires de (ii), (iii) et (iv) étant basés sur le nombre total de moles de matières polymères et de composés d'extension de chaînes monomères comportant les nombres indiqués de groupes d'hydrogène actif ;

ce composé d'isocyanate étant présent en une quantité suffisante pour donner un rapport $NCO/\text{groupe d'hydrogène actif}$ supérieur à 1:1, vis-à-vis des groupes d'hydrogène actif de (ii), (iii) et (iv) ;

le composé monomère insaturé polymérisable par addition (v) étant présent en une quantité suffisante pour fournir au moins un équivalent molaire de groupe d'hydrogène actif vis-à-vis de la fraction d'isocyanate libre disponible,

tandis que l'agent de terminaison de chaîne (vi) est présent en une quantité suffisante pour réduire la quantité de la fraction résiduelle d'isocyanate de la résine insaturée à moins de 1% en poids, calculé sur le poids total de cette résine, et

b) un système diluant réactif comprenant au moins un composé monomère insaturé polymérisable par addition et copolymérisable avec la résine insaturée.

Les résines insaturées utilisées lors de la mise en oeuvre de la présente invention peuvent être largement choisies parmi la classe comprenant les résines insaturées d'urée et d'uréthane. Plus particulièrement, ces résines insaturées d'urée et d'uréthane sont constituées du produit réactionnel d'au moins un composé d'isocyanate organique caractérisé par la présence d'au moins deux fractions d'isocyanate réactif, d'au moins une matière polymère comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi -OH, -NH- et -NH₂, ainsi que leurs mélanges et, de préférence, éventuellement d'au moins un composé d'extension de chaîne monomère comportant deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi -OH, -NH- et -NH₂, ainsi que leurs mélanges et éventuellement d'au moins un composé d'extension de chaîne monomère comportant au moins trois groupes d'hydrogène actif choisis parmi -OH, -NH- et -NH₂, ainsi que leurs mélanges, d'au moins un composé monomère à insaturation éthylénique comportant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate et choisi parmi -OH, -NH- et -NH₂ et d'au moins un agent de terminaison de chaîne comportant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate et choisi parmi -OH, -NH- et -NH₂.

Les résines insaturées d'urée et d'uréthane pouvant être utilisées lors de la mise en oeuvre de la présente invention sont caractérisées par la présence d'au moins une et, de préférence, d'au moins deux unités à insaturation éthylénique polymérisables par addition et ayant la structure >C=C< , ainsi que par la présence d'1% en poids maximum des fractions résiduelles d'isocyanate réactif, calculé sur le poids total de la résine. De préférence, la résine est pratiquement exempte de ces fractions résiduelles d'isocyanate. Le motif polymérisable à insaturation éthylénique est, de préférence, un groupe vinyle terminal ayant la structure $\text{CH}_2=\text{C-}$. En outre,

ces résines sont caractérisées en ce que l'unité polymérisable à insaturation éthylénique est séparée de la chaîne principale ou de la chaîne d'ossature carbone-carbone par au moins un et, de préférence, par au moins deux groupes d'uréthane et/ou d'urée. En outre, ces résines sont caractérisées par un poids moléculaire d'au moins 1.200, de préférence, de 1.500 à 6.000, ainsi que par la présence d'environ 0,5 à environ 3 unités d'insaturation éthylénique par 1.000 unités de poids moléculaire. Sont particulièrement préférées, les résines d'urée et d'uréthane acrylées, c'est-à-dire les résines insaturées d'urée et d'uréthane contenant, dans leur molécule, un groupe polymérisable d'acrylyle, de méthacrylyle, d'acrylamide, de méthacrylamide et analogues, ces résines étant caractérisées par la présence d'au moins 1, de préférence, d'au moins 2 unités terminales à insaturation éthylénique ayant la structure $\text{CH}_2=\text{C}-$ avec 1% en poids maximum (de préférence, essentiellement 0% en poids) de fractions résiduelles d'isocyanate libre, calculé sur le poids total des résines. Les résines habituellement préférées sont les uréthanes réels, c'est-à-dire que les précurseurs monomères et polymères contenant des groupes d'hydrogène actif sont hydroxylés, des résines particulièrement préférées étant constituées du produit réactionnel d'au moins un diisocyanate, d'au moins un diol polymère, d'au moins un diol monomère, d'au moins un composé monomère à insaturation éthylénique comportant un seul groupe hydroxy réagissant avec l'isocyanate et d'un mono-alcool saturé contenant 1 à 4 atomes de carbone.

Les résines insaturées d'uréthane sont bien connues dans la technique. Ces résines sont constituées du produit réactionnel d'au moins un isocyanate organique comportant au moins deux groupes isocyanate, d'au moins un composé organique polymère ou monomère caractérisé par la présence d'au moins deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate, ainsi que d'au moins un composé organique monomère insaturé polymérisable par addition comportant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate, en présence d'un excès d'un composé d'isocyanate organique vis-à-vis de ces composés organiques contenant au moins deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate. Les résines insaturées d'uréthane peuvent être préparées par différents procédés réactionnels connus, le procédé actuellement préféré étant celui dans lequel un prépoly-

mère fonctionnel d'isocyanate obtenu en faisant réagir un excès d'un isocyanate organique comportant au moins deux groupes isocyanate avec des composés organiques comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif, est mis à réagir avec un composé monomère insaturé polymérisable par addition comportant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec l'isocyanate, par exemple, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle. Les différents procédés de préparation de résines insaturées d'uréthane et de précurseurs de prépolymères sont suffisamment connus et ne nécessitent, par conséquent, aucune description complémentaire. On peut préparer les résines insaturées d'uréthane de la présente invention par n'importe quel procédé connu, les résines préparées via des prépolymères fonctionnels d'isocyanate étant particulièrement préférées.

Les composés d'isocyanates organiques pouvant être utilisés pour former des résines insaturées d'urée et d'uréthane suivant l'invention peuvent être n'importe quel composé d'isocyanate organique comportant au moins deux groupes d'isocyanate réactif. Parmi ces composés d'isocyanates, il y a les polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, ces expressions étant généralement bien connues dans la technique. Dès lors, on comprendra que l'on peut utiliser n'importe quel polyisocyanate connu, par exemple, les polyisocyanates d'alkyle et d'alkylène, les polyisocyanates de cycloalkyle et de cycloalkylène, de même que les polyisocyanates d'aryle et d'arylène, y compris leurs variantes telles que les polyisocyanates d'alkylène-cycloalkylène et d'alkylène-arylène. Parmi les polyisocyanates appropriés, il y a, sans aucune limitation, le tolylène-2, le 4-diisocyanate, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène-1,6-diisocyanate, l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate, le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate, le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate, le polyméthylène-poly-(phényl-isocyanate), le m-phénylène-diisocyanate, le 2,6-tolylène-diisocyanate, le 1,5-naphtalène-diisocyanate, le naphtalène-1,4-diisocyanate, le diphénylène-4,4'-diisocyanate, le 3,3'-bi-tolylène-4,4'-diisocyanate, le 1,4-cyclohexylène-diméthylène-diisocyanate, le xylène-1,4-diisocyanate, le cyclohexyl-1,4-diisocyanate, le 4,4'-méthylène-bis-(cyclohexyl-diisocyanate), le 3,3'-diphénylméthane-4,4'-diisocyanate, le diisocyanate d'isophorone, les isocyanates dimères tels que le dimère du tolylène-diisocyanat

de même que le produit obtenu en faisant réagir du triméthylolpropane et du 2,4-tolylène-diisocyanate dans un rapport molaire de 1:3. Sont habituellement préférés, les diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques.

- 5 Les matières contenant de l'hydrogène actif, que l'on emploie lors de la préparation des résines insaturées d'urée et d'uréthane suivant l'invention, peuvent être linéaires et/ou ramifiées et elles englobent les matières comportant au moins un hydrogène actif par molécule (détermination suivant
- 10 la méthode de Zerewitinoff) ; toutefois, le groupe d'hydrogène actif doit être choisi parmi les groupes hydroxy, amino primaires et/ou amino secondaires. On a trouvé que des revêtements de retenue obtenus à partir de précurseurs contenant des groupes d'hydrogène actif choisis parmi les groupes hydroxy, amino pri-
- 15 maires et/ou amino secondaires étaient particulièrement efficaces pour répondre aux conditions minimales imposées à ces revêtements concernant : (1) l'aptitude à la retenue, (2) la stabilité à la conservation et (3) la transmission, ces conditions devant être au moins égales à celles de la laque d'acétate de cellulose. D'autres groupes d'hydrogène actif sont
- 20 déficients à un ou plusieurs égards. Par exemple, les revêtements de retenue préparés à partir de précurseurs comportant un groupe d'hydrogène actif de mercaptan manifestent l'aptitude requise à la retenue, ainsi qu'une stabilité acceptable à une
- 25 conservation, mais ils ont tendance à absorber plutôt qu'à transmettre la lumière, tandis qu'ils dégagent une odeur très désagréable lorsqu'ils subissent une décomposition thermique. Plus particulièrement, parmi les matières contenant de l'hydrogène actif et utilisées lors de la mise en oeuvre de la présente
- 30 invention, il y a : (1) les composés polymères comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec un isocyanate ainsi qu'on l'a spécifié ci-dessus et (2) les composés monomères polymérisables par addition comportant une seule unité d'insaturation éthylénique et un seul groupe d'hydrogène
- 35 actif réagissant avec les isocyanates ainsi qu'on l'a spécifié précédemment et, comme matières facultatives, (3) des agents d'extension de chaînes monomères comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates ainsi qu'on l'a spécifié ci-dessus et (4) des agents de terminaison
- 40 de chaînes monomères comportant un seul groupe d'hydrogène actif

réagissant avec les isocyanates ainsi qu'on l'a spécifié précédemment.

Lors de la mise en oeuvre de la présente invention, on peut utiliser essentiellement n'importe quelle matière polymère comportant deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates ou plus, ces groupes étant choisis parmi les groupes hydroxy, amino primaires et/ou amino secondaires. Ces composés polymères sont bien connus et ne doivent pas être décrits ici plus en détail. Parmi les composés polymères appropriés contenant de l'hydrogène actif, il y a les polyéthers tels que le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol et le polytétraméthylène-glycol, les esters de polyalkylène à terminaison hydroxy de diacides aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, les esters d'alcools polyhydriques et d'hydroxy-acides gras, les résines alkydes contenant des groupes terminaux hydroxy, les résines de polyamines et de polyester-amides, les résines de polybutadiène à terminaison hydroxy, les résines acryliques hydroxylées et les résines acryliques substituées, les résines vinyliques à terminaison hydroxy, de même que les polycaprolactones. En règle générale, les matières polymères comportant deux groupes d'hydrogène actif sont préférées.

Parmi les composés monomères appropriés polymérisables par addition et comportant une seule unité d'insaturation éthylénique et un seul groupe d'hydrogène actif hydroxy réagissant avec les isocyanates et pouvant être utilisés suivant l'invention, il y a l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle, l'acrylate de 8-hydroxyoctyle, l'acrylate de 12-hydroxydodécanyle, l'oléate de 6-hydroxyhexyle, l'acrylate d'hydroxynéopentyle, le linoléate d'hydroxynéopentyle, l'acrylate d'hydroxyéthyl-3-cinnamyloxypropyle, l'éther hydroxyéthyl-vinylique, de même que les méthacrylates correspondants et l'alcool allylique.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un élément indispensable, on a constaté qu'il était avantageux d'utiliser un ou plusieurs composés ou agents d'extension de chaînes monomères comportant deux groupes d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates ou plus choisis parmi les groupes hydroxy, amino primaires et amino secondaires, lors de la préparation des résines insaturées d'urée ou d'uréthane suivant l'invention.

Ces agents d'extension de chaînes doivent avoir des poids moléculaires inférieurs à 250, de préférence, des poids moléculaires se situant dans l'intervalle de 50 à 225. Des agents d'extension de chaînes préférés sont les diols aliphatiques exempts de substitution alkyle, de même que les triols aliphatiques contenant 2 à 15 atomes de carbone. Parmi les composés d'extension de chaînes, il y a, par exemple, l'éthylène-glycol, le 1,3-propane-diol, le 1,4-butane-diol, le 1,6-hexane-diol, le triméthylol-propane, le triéthylène-glycol, ————— le glycérol, la 1,2-éthylène-diamine, la 1,8-menthane-diamine, l'isophorone-diamine, la propane-2,2-cyclohexylamine, la méthane-bis-(4-cyclohexylamine), la N,N'-diméthyl-o-phénylène-diamine et la monoéthanolamine.

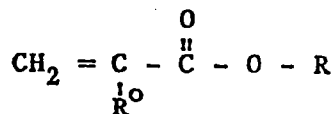
Les agents de terminaison de chaînes facultatifs, mais également préférés peuvent être n'importe laquelle de ces matières comportant les groupes précités d'hydrogène actif que l'on a utilisés dans la technique pour mettre un terme aux réactions des fractions d'isocyanate. De préférence, ces matières interviennent au cours de la préparation des résines insaturées d'urée et d'uréthane de la présente invention. Parmi les agents de terminaison de chaînes, il y a, par exemple, les mono-alcools et les mono-amines, de préférence, ceux et celles contenant 1 à 4 atomes de carbone, de même que la morpholine.

Les résines insaturées d'urée et d'uréthane peuvent être préparées par n'importe laquelle des différentes méthodes réactionnelles. Par exemple, on peut faire réagir simultanément le composé d'isocyanate, le composé polymère comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif, le composé monomère polymérisable par addition comportant une seule unité d'insaturation éthylénique et un seul groupe d'hydrogène actif et, dans une forme de réalisation particulièrement préférée, les agents d'extension et de terminaison de chaînes. Il est habituellement préférable de former les résines insaturées en deux étapes ou plus consistant à (1) faire réagir le composé d'isocyanate et le composé polymère pour obtenir un prépolymère fonctionnel d'isocyanate et (2) faire réagir le prépolymère avec le composé monomère polymérisable par addition. Dans ce procédé préféré, il est préférable d'ajouter l'agent d'extension de chaîne après la réaction entre le prépolymère et le composé à insaturation éthylénique et polymérisable par addition afin de mettre un terme à la

réaction au degré désiré de viscosité qui correspond généralement à un poids moléculaire d'au moins 1.200, de préférence, de 1.500 à 6.000, lequel est habituellement fonction de l'utilisation finale à laquelle le revêtement est destiné. Quel
5 que soit le procédé adopté, il est préférable d'effectuer toute la réaction en présence d'une phase de diluant copolymérisable avec la résine insaturée, mais inerte vis-à-vis de la fabrication de la résine. On comprendra qu'un certain degré d'expérimentation peut être nécessaire pour choisir les matières de
10 départ appropriées, les conditions réactionnelles et la relation (notamment les quantités relatives) des différents ingrédients. En général, il est préférable d'utiliser un agent d'extension de chaîne avec les composés polymères contenant de l'hydrogène actif à bas poids moléculaire (jusqu'à 1.000) ;
15 toutefois, une quantité trop importante de l'agent d'extension de chaîne peut accroître la densité des groupes d'uréthane et d'urée en exerçant une influence néfaste sur les propriétés de retenue. Des précautions doivent également être prises en ce qui concerne la quantité de cet agent de terminaison de
20 chaîne, en particulier, si ces matières interviennent dans la charge initiale, afin que la réaction ne s'arrête pas prématurément. Dès lors, il est généralement conseillé d'ajouter des composés de terminaison de chaînes au moment où la réaction de protection entre le groupe d'hydrogène actif du monomère à insaturation éthylénique polymérisable par addition et la fraction
25 d'isocyanate libre est suffisante pour former une résine insaturée d'urée ou d'uréthane contenant environ 0,5 à environ 3 unités d'insaturation éthylénique par 1.000 unités de poids moléculaire de cette résine. Dans l'ensemble, la quantité du composé d'isocyanate doit être suffisante pour obtenir un rapport NCO:OH d'au moins 1,05:1, le rapport préféré se situant entre 1,05-2,0:1, en particulier, entre 1,4-1,8:1 lorsque la ou les matières contenant de l'hydrogène actif et le composé d'isocyanate ont des fonctionnalités de 2, ce rapport étant,
30 de préférence, d'au moins 2:1, en particulier, de 2,3-5:1 si n'importe quelle matière contenant de l'hydrogène actif ou n'importe quel composé d'isocyanate a une fonctionnalité supérieure à 2, le rapport NCO:OH étant basé sur le nombre total de groupes d'isocyanate réactif libre et de groupes hydrogène
35 actif réagissant avec les isocyanates. Les valeurs totales
40

d'hydrogène actif de la matière polymère, de l'agent d'extension de chaîne, du monomère à insaturation éthylénique polymérisable par addition et de l'agent de terminaison de chaîne doivent être calculées de telle sorte que la teneur résiduelle en isocyanate de la résine insaturée formée ne dépasse pas 1% en poids et qu'elle soit, de préférence, inférieure à 0,1% en poids. On a trouvé que l'on pouvait pratiquement éliminer la décoloration des revêtements durcis si l'on réduisait les valeurs résiduelles d'isocyanate réactif des résines insaturées durées et d'uréthane en dessous de 0,1% en poids.

Parmi les systèmes diluants réactifs pouvant être utilisés dans les compositions polymérisables par addition de l'invention, il y a l'un ou l'autre des systèmes qui ont été ou qui sont utilisés à cet effet. D'une manière générale, les systèmes diluants réactifs appropriés comprennent au moins un monomère insaturé polymérisable par addition et copolymérisable avec la résine insaturée. Le diluant réactif peut être monofonctionnel ou polyfonctionnel. On peut utiliser un seul diluant polyfonctionnel, de même que des mélanges de diluants de ce type ou encore une combinaison d'un ou plusieurs diluants réactifs monofonctionnels et d'un ou plusieurs diluants réactifs polyfonctionnels. Ces combinaisons de diluants réactifs monofonctionnels et polyfonctionnels sont habituellement préférées. En règle générale, le système diluant réactif représente environ 10 à environ 75, de préférence, environ 25 à environ 50% en poids (calculés sur le poids total de la résine insaturée et du diluant réactif) des compositions polymérisables par addition suivant l'invention. Des diluants réactifs particulièrement préférés sont les composés monomères monofonctionnels insaturés polymérisables par addition choisis parmi le groupe comprenant les esters répondant à la formule générale :



dans laquelle R^0 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, tandis que R représente un groupe aliphatique ou cycloaliphatique, de préférence, un groupe alkyle ou cycloalkyle contenant 6 à 18, de préférence, 6 à 9 atomes de carbone. Parmi ces diluants monomères réactifs préférés, sans aucune limitation, il y a, par exemple, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de cyclo-

hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de stéaryle et les méthacrylates correspondants. Parmi d'autres diluants monomères monofonctionnels et polyfonctionnels réactifs pouvant être
5 utilisés, il y a, par exemple, le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, le 2-phénoxyacrylate, l'acrylate d'éthoxyéthoxyéthyle, l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, l'acrylate de 2-(N,N'-diéthylamino)-éthyle, les méthacrylates correspondants, l'acrylonitrile, le
10 méthylacrylonitrile, le méthacrylamide, le diacrylate de néopentyl-glycol, le diacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate d'hexylène-glycol, le diacrylate de diéthylène-glycol, le triacrylate de triméthylol-propane, le diacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de pentaérythritol, le tétracrylate
15 de pentaérythritol, les méthacrylates correspondants, la vinylpyrrolidone et analogues. Les systèmes diluants réactifs sont bien connus de l'homme de métier spécialisé dans le durcissement par radiations et le choix d'un système diluant approprié dans n'importe quel cas donné fait suffisamment partie de ces
20 connaissances pour ne nécessiter aucune description complémentaire.

Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, le système diluant réactif contient 10 à 100% en poids (calculés sur le poids du système diluant) de N-vinyl-2-pyrrolidone, ainsi que 0 à 90% en poids des esters diluants préférés
25 décrits ci-dessus. Bien qu'il ait été suggéré d'utiliser ce composé dans des diluants réactifs, on a considéré qu'il était, au mieux, simplement équivalent à d'autres monomères insaturés. On a trouvé que la N-vinyl-2-pyrrolidone formait des revêtements
30 ayant une aptitude à la retenue ne subissant aucune comparaison avec les revêtements formés à partir de formulations ne contenant pas de N-vinyl-2-pyrrolidone.

Les compositions de revêtement décrites dans la présente spécification peuvent être amenées à l'état de durcissement thermique par n'importe quel mécanisme agissant efficacement pour amorcer des réactions de polymérisation par
35 addition. Par exemple, les compositions peuvent être durcies à la température ambiante en utilisant des systèmes catalytiques à couples redox pouvant former des radicaux libres amorçant
40 efficacement la réaction de polymérisation par addition ; on

peut durcir ces compositions à des températures élevées en utilisant des générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes de diacyle ; on peut également les durcir par exposition à des sources de radiations de haute énergie telles que des sources de faisceaux électroniques et d'autres sources de radiations ionisantes ; on peut également les durcir par exposition à des sources de faible énergie telles que la lumière ultraviolette. Habituellement, ce dernier procédé de durcissement est préféré. Lorsque le durcissement est effectué par exposition à ces sources de faible énergie, il est nécessaire d'utiliser un photo-initiateur pouvant former des radicaux libres. On peut utiliser l'un ou l'autre des photo-initiateurs connus aux concentrations normalement adoptées dans la technique. Parmi les photo-initiateurs appropriés, sans aucune limitation, il y a, par exemple, la benzophénone, le benzoïne, l'acétophénone, l'éther méthylique de benzoïne, la cétone de Michler, l'éther butylique de benzoïne, la propiophénone, la fluorénone, le carbazole, la diéthoxyacétophénone, les 2-, 3- et 4-méthylacétophénones et méthoxyacétophénones, l'acétate de 2-acétyl-4-méthylphényle, la 2,2'-diméthoxy-2-phénylacétophénone, le benzaldéhyde, le fluorène, l'antraquinone, la triphénylamine, la 3-allylacétophénone, la 4-allylacétophénone, le p-diacétylbenzène et analogues, ainsi que leurs mélanges.

Les compositions de l'invention peuvent également contenir des pigments, des charges, des agents mouillants, des agents de matage, des agents de réglage d'écoulement et d'autres additifs spécifiquement présents dans des compositions de revêtement. Dans certaines applications, il peut être avantageux d'incorporer de faibles quantités de solvants inertes. Ces additifs sont bien connus de l'homme de métier et ne nécessitent aucune description complémentaire. Les concentrations auxquelles ces additifs sont utilisés, sont également bien connues.

Les compositions polymérisables par addition suivant l'invention sont caractérisées par une meilleure aptitude à l'écoulement, une meilleure fluidité et une meilleure stabilité physique. Les compositions de l'invention peuvent être appliquées à des substrats en verre, en bois, en métal, en matière céramique et en matière plastique d'une manière écono-

mique et efficace en adoptant des techniques industrielles classiques, formant ainsi des pellicules lisses et uniformes que l'on durcit rapidement en pellicules sèches ayant d'excellentes propriétés physiques et chimiques, notamment une limite élastique à l'état plastique d'au moins 6 mégapascals, de préférence, d'au moins 7,5 mégapascals (mesuré suivant le procédé d'essai ASTM D-2370-68, basé sur l'appareil fabriqué par "Instron Engineering Corporation", Canton, Massachusetts, la vitesse de la traverse de l'instrument étant de 2,57 cm/minute).

Les compositions de revêtement ayant une meilleure propriété de retenue peuvent être appliquées et durcies par n'importe quel procédé classique connu. Cette application peut s'effectuer par pulvérisation, par immersion, au moyen d'un distributeur doseur, par enduction au rouleau, par enduction à rideau ou par n'importe quel autre procédé. Une caractéristique particulière de l'invention réside dans le fait que les revêtements appliqués peuvent être durcis à la température ambiante en utilisant des systèmes catalytiques à couples redox, à des températures modérément élevées en utilisant des générateurs de radicaux libres, ainsi que dans des atmosphères inertes ou des atmosphères oxygénées à la température ambiante en utilisant des sources de radiations actiniques de faible énergie ou des sources de radiations ionisantes à haute énergie.

L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples suivants, mais il est entendu que ces derniers n'en limitent nullement le cadre. Sauf indication contraire, toutes les parties, tous les pourcentages et analogues sont en poids.

EXEMPLE I

On prépare une résine insaturée en faisant réagir une mole de polycaprolactone-diol, 4 moles de 1,4-butane-diol et 6 moles de diisocyanate d'isophorone dans de l'acrylate de 2-éthylhexyle. On met l'oligomère fonctionnel d'isocyanate obtenu en contact avec 2,2 moles d'acrylate d'hydroxyéthyle pour obtenir une résine insaturée polymérisable par addition, complètement protégée, ayant un poids moléculaire d'environ 2.700 et contenant environ 0,93 unité d'insaturation vinylique par 1.000 unités de poids moléculaire, avec une valeur d'isocyanate libre résiduel inférieure à 0,1% en poids. On prépare une composition de revêtement de la manière suivante :

| | <u>Ingrédient</u> | <u>Parties en poids</u> |
|---|---|-------------------------|
| | Résine insaturée polymérisable par addition | 56,9 |
| | Acrylate de 2-éthylhexyle | 24,4 |
| | N-vinyl-2-pyrrolidone | 17,7 |
| 5 | Diéthoxyacétophénone | 1,0 |

On applique cette composition par immersion sur des ampoules d'essai de lampes-éclairs photographiques pour former une pellicule ayant, à l'état humide, une épaisseur de 0,508 mm. On durcit ce revêtement par exposition pendant 45 secondes : (i) à l'air et (ii) sous une atmosphère d'azote à de la lumière ultraviolette de faible intensité d'une longueur d'onde de (iii) 310 nanomètres et (iv) 355 nanomètres. Après vieillissement pendant 24 heures, des essais comparatifs entre les revêtements préparés suivant la présente invention, des revêtements de laque d'acétate de cellulose et des revêtements constitués d'un manchon de polycarbonate donnent les résultats suivants :

| | <u>Pourcentage de retenue</u> | | |
|----|--|--|---|
| | <u>Revêtement</u> | <u>Retenue totale ^a</u> <u>(%)</u> | <u>Eléments gonflés et non retenus ^b</u> <u>(%)</u> |
| 20 | Invention AS ^c | 75 | 3 |
| | Invention NS ^d | 70 | 13 |
| | Invention AL ^e | 75 | 11 |
| 25 | Invention NL ^f | 69 | 31 |
| | Laque d'acétate de cellulose | 70 | 0 |
| | Manchon de polycarbonate formé sous vide | 54 | 2 |

30 a : Pourcentage d'ampoules avec retenue totale.

b : "Eléments gonflés non retenus", pourcentage d'ampoules avec fragmentation minimale et fragmentation non violente.

c : Revêtement de l'invention, durci à l'air à 310 nm.

35 d : Revêtement de l'invention, durci sous une atmosphère d'azote à 310 nm.

e : Revêtement de l'invention, durci à l'air à 355 nm.

f : Revêtement de l'invention, durci sous une atmosphère d'azote à 355 nm.

Les lampes-éclairs photographiques utilisées dans les essais comparatifs sont dopées à la cellophane afin de créer une condition de surpression lors de l'émission de l'éclair, entraînant ainsi une explosion plus violente que la normale. Le défaut de retenue dans les lampes revêtues de laque d'acétate de cellulose est extrêmement violent, il brise l'ampoule et projette des fragments de verre à grande vitesse à l'écart de l'ampoule. Le défaut de retenue des ampoules comportant des revêtements de retenue suivant l'invention est beaucoup moins violent, les bris de verre sont expulsés à l'écart de l'ampoule à une vitesse nettement réduite et, dans la défaillance des éléments gonflés et non retenus, l'explosion semble être amortie d'une certaine manière (inconnue) avec, pour résultat, une fragmentation minimale.

Ces résultats démontrent clairement la supériorité des revêtements de l'invention comme enveloppes de retenue pour des articles en verre. De plus, ces résultats démontrent que la retenue assurée par des revêtements durcis au moyen de radiations actiniques est meilleure dans un milieu ambiant riche en oxygène et qu'elle est également meilleure lorsque le durcissement est effectué à une longueur d'onde supérieure.

EXEMPLE II

On dépose, en une épaisseur de 0,508 mm, des pellicules de la composition de revêtement de l'exemple I et de laque d'acétate de cellulose (18% de solides résineux dans de l'acétone). Lorsqu'on soumet le revêtement durci et vieilli (24 heures) de l'exemple I, de même qu'un revêtement d'acétate de cellulose à des essais "Rheovibron", on constate que l'acétate de cellulose a un point de ramollissement (163°C) supérieur à celui du revêtement de l'exemple I (49°C). Ce résultat démontre également l'aptitude surprenante des revêtements décrits dans la présente spécification comme enveloppes de retenue pour les articles en verre. Antérieurement à la présente découverte, on supposait qu'une température de ramollissement au moins égale et, de préférence, supérieure à celle de l'acétate de cellulose était nécessaire pour assurer une bonne propriété de retenue. En outre, la pellicule formée à partir du revêtement de l'exemple I possède une limite élastique à l'état plastique de 8,2 mégapascals, la vitesse de la traverse de l'instrument (norme ASTM D-2370-68) étant de 2,57 cm/minute, la limite élastique à

l'état plastique de l'acétate de cellulose étant de 38,7 mégapascals.

EXEMPLE III

On prépare une résine insaturée en faisant réagir une mole de polyester-polyol (produit de condensation de glycérine/1,3-butylène-glycol/acide adipique/acide isophtalique) ayant une fonctionnalité hydroxy de 2,3 et 3,5 moles de diisocyanate d'isophorone dans un diluant d'acrylate de 2-éthyl-hexyle. L'oligomère fonctionnel d'isocyanate ainsi obtenu est complètement protégé par l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle pour former une résine insaturée polymérisable par addition ayant un poids moléculaire d'environ 1.300 et comportant environ 1,8 unité d'insaturation vinylique par 1.000 unités de poids moléculaire. On prépare une composition de revêtement de la manière suivante :

| | <u>Ingrédients</u> | <u>Parties en poids</u> |
|----|---|-------------------------|
| | Résine insaturée polymérisable par addition | 62,0 |
| | Acrylate de 2-éthylhexyle | 15,5 |
| | Diacrylate de 1,6-hexane-diol | 10,8 |
| 20 | Acide acrylique | 3,9 |
| | Acrylamide | 3,9 |
| | Diéthoxyacétophénone | 3,9 |

On applique cette composition par immersion sur des ampoules d'essai de lampes-éclairs photographiques pour former une pellicule ayant, à l'état humide, une épaisseur de 0,508 mm. On durcit ce revêtement par exposition pendant 90 secondes sous une atmosphère d'azote à une lumière ultraviolette de faible intensité d'une longueur d'onde maximale de 355 nanomètres. On soumet le revêtement durci à un vieillissement pendant 24 heures avant de procéder à l'émission d'éclairs d'essai. L'aptitude à la retenue assurée par la composition de résine insaturée durcie est au moins équivalente à celle obtenue par des revêtements de laque d'acétate de cellulose ou des manchons de polycarbonate.

35

REVENDECATIONS

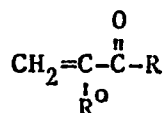
1. Composition de revêtement comprenant :

- 5 a) au moins une résine polymérisable par addition choisie parmi le groupe comprenant les résines insaturées d'urée et d'uréthane, cette résine polymérisable par addition étant constituée du produit réactionnel de :
- 10 i) au moins un composé d'isocyanate organique caractérisé par la présence d'au moins deux groupes d'isocyanate réactif ;
- 10 ii) 30 à 100% molaires d'au moins une matière polymère caractérisée par la présence d'au moins deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi les groupes hydroxy, amino primaires, amino secondaires et leurs mélanges ;
- 15 iii) 70 à 0% molaires d'au moins un composé d'extension de chaîne monomère comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif choisis parmi les groupes hydroxy, amino primaires, amino secondaires et leurs mélanges ;
- 20 iv) au moins un composé monomère polymérisable par addition comportant une seule unité d'insaturation éthylénique et un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates et choisi parmi les groupes hydroxy, amino primaires et amino secondaires ;
- 25 ce composé d'isocyanate (i) étant présent en une quantité suffisante pour obtenir, entre NCO et le groupe d'hydrogène actif, un rapport d'au moins 1,05:1 vis-à-vis des groupes d'hydrogène actif de (ii) et (iii) ;
- 30 les pourcentages molaires de (ii) et (iii) étant basés sur le nombre total de moles de matières polymères et de matières monomères comportant au moins deux groupes d'hydrogène actif ;
- 35 ce composé monomère polymérisable par addition (iv) étant présent en une quantité donnant 0,5 à 3 unités d'insaturation éthylénique par 1.000 unités de poids moléculaire de cette résine polymérisable par addition ; et
- 40 b) un système diluant réactif comprenant au moins un composé monomère insaturé polymérisable par addition et copolymérisable avec la résine polymérisable par addition, ce système diluant réactif contenant au moins 10% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone, calculés sur le poids total du système diluant.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine insaturée comprend au moins un agent de terminaison de chaîne monomère contenant un seul groupe d'hydrogène actif réagissant avec les isocyanates et choisi
5 parmi les groupes hydroxy, amino primaires et amino secondaires, en une quantité suffisante pour réduire la quantité de la fraction résiduelle d'isocyanate actif de la résine insaturée en dessous de 1% en poids, calculé sur le poids total de la résine insaturée.

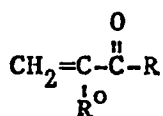
10 3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le système diluant réactif comprend 10 à 100% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone, calculés sur le poids total du système diluant.

15 4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le système diluant comprend 50 à 90% en poids d'au moins un ester insaturé répondant à la formule :



20 dans laquelle R^0 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, tandis que R représente un groupe aliphatique ou cycloaliphatique contenant 6 à 18 atomes de carbone, les pourcentages ci-dessus étant basés sur le poids total du système diluant.

25 5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le système diluant comprend 10 à 100% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone et 90 à 0% en poids d'au moins un ester insaturé répondant à la formule :

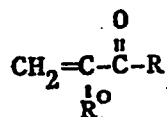


30 dans laquelle R^0 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R représente un groupe aliphatique ou cycloaliphatique contenant 6 à 18 atomes de carbone, ces pourcentages étant basés sur le poids total du système diluant.

35 6. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le système diluant réactif comprend 10 à 100% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone, calculés sur le poids total du système diluant.

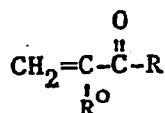
40 7. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le système diluant comprend 50 à 90% en poids

d'au moins un ester insaturé répondant à la formule :



- 5 dans laquelle R^{O} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R représente un groupe aliphatique ou cycloaliphatique contenant 6 à 12 atomes de carbone, ces pourcentages étant basés sur le poids total du système diluant.

8. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le système diluant comprend 10 à 100% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone et 90 à 0% en poids d'au moins un ester insaturé répondant à la formule :



- 15 dans laquelle R^{O} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R représente un groupe aliphatique ou cycloaliphatique contenant 6 à 18 atomes de carbone, ces pourcentages étant basés sur le poids total du système diluant.

- 20 9. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé d'isocyanate (i) comprend le diisocyanate d'isophorone, la matière polymère (ii) comprend le polycaprolactone-diol, le composé d'extension de chaîne monomère (iii) comprend le 1,4-butane-diol et le composé monomère polymérisable par addition (iv) comprend l'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

- 25 10. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le système diluant réactif comprend 10 à 100% en poids de N-vinyl-2-pyrrolidone, calculés sur le poids total du système diluant.

- 30 11. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé d'isocyanate (i) comprend l'isocyanate de méthylène-bis-(4-cyclohexyle), la matière polymère (ii) comprend le polyester de 1,3-butylène-glycol/glycérol/acide aliphatique/acide isophtalique, le composé d'extension de chaîne monomère (iii) comprend le 1,4-butane-diol et le composé monomère polymérisable par addition (iv) comprend l'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

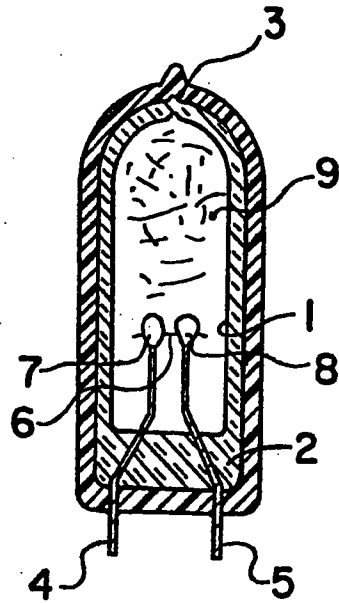


FIG. 1

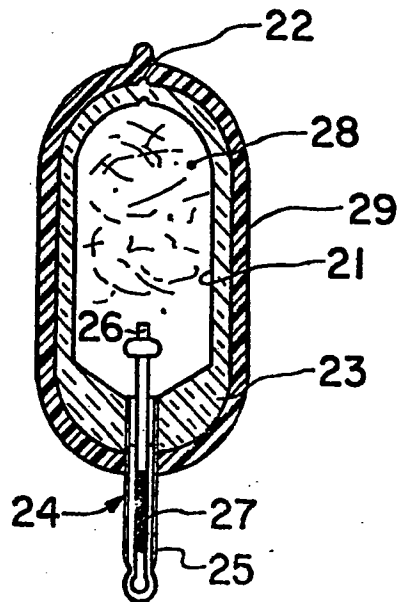


FIG. 2